

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/007431 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 253/10

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007150

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Juli 2003 (04.07.2003)(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNGKAMP, Tim [DE/DE]; Friedrichstr. 19, 69207 Sandhausen (DE). SCHEIDEL, Jens [DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). BARTSCH, Michael [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Str. 38, 67433 Neustadt (DE). BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18, 68161 Mannheim (DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE]; Hochgewanne 93a, 67269 Grünstadt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10 Jan 05  
102 31 292.3 10. Juli 2002 (10.07.2002) DE  
102 40 012.1 27. August 2002 (27.08.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE RECYCLING OF A LEWIS ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR RÜCKFÜHRUNG EINER LEWIS-SÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the recycling of a Lewis acid from a reaction mixture (I), obtained from the hydrocyanation of an olefinically-unsaturated compound to give a nitrile, which has a miscibility gap with water under certain concentration, pressure and temperature conditions, in the presence of a catalyst system comprising a Lewis acid and a complex compound of a phosphorus-containing compound suitable as a ligand and a central atom suitable for said compound, characterised in that a) said complex compound is separated from a mixture (I) to give a mixture (II), b) mixture (II) is treated with water and undergoes a transformation generating pressure and temperature conditions to give a phase (III) with a higher proportion of water than said nitrile and a phase (IV) which has a higher proportion of said nitrile than of water, whereby phase (III) has a higher content of said Lewis acid than phase (IV), c) phase (III) is treated with a liquid diluent (V) which c1) does not form an azeotrope with water and the boiling point of which is higher than that of water under certain pressure conditions, or c2) forms an azeotrope or heteroazeotrope with water under certain pressure conditions, d) the mixture of phase (III) and liquid diluent (V) is distilled under the pressure conditions given in step c1) or c2) to give a mixture (VI) which has a higher proportion of water than of liquid diluent (V) and a mixture (VII) which has a higher proportion of diluent (V) than water, whereby mixture (VII) has a higher content of said Lewis acid than mixture (VI), and e) mixture (VII) is fed to a hydrocyanation of an olefinically-unsaturated compound to give a nitrile, which has a miscibility gap with water under certain concentration, pressure and temperature conditions, in the presence of a catalyst system comprising a Lewis acid and a complex compound of a phosphorus-containing compound suitable as a ligand and a central atom suitable for said compound.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Rückgewinnung einer Lewis-Säure aus einer Reaktionsmischung (I), die erhalten wurde bei der Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom, dadurch gekennzeichnet, dass man a) aus Mischung (I) die besagte Komplexverbindung abtrennt unter Erhalten des Zentralatoms, b) Mischung (II) mit Wasser versetzt und in solche Druck- und Temperaturbedingungen überführt, dass man eine Phase (III), die einen höheren Anteil an Wasser als an besagtem Nitril enthält, und eine Phase (IV), die einen höheren Anteil an besagtem Nitril als an Wasser enthält, erhält, wobei Phase (III) einen höheren Gehalt an besagter Lewis-Säure aufweist als Phase (IV), c) Phase (III) mit einem flüssigen Verdünnungsmittel (V) versetzt, das c1) kein Azeotrop mit Wasser bildet und dessen Siedepunkt unter bestimmten Druckbedingungen höher ist als der von Wasser oder 35 c2) unter bestimmten Druckbedingungen ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser bildet, d) die Mischung aus Phase (III) und flüssigem Verdünnungsmittel (V) unter den in Schritt c1) oder c2) genannten Druckbedingungen einer Destillation unterzieht unter Erhalt einer Mischung (VI), die einen höheren Anteil an Wasser als an Verdünnungsmittel (V) enthält, und einer Mischung (VII), die einen höheren Anteil an Verdünnungsmittel (V) als an Wasser enthält, wobei Mischung (VII) einen höheren Gehalt an besagter Lewis-Säure aufweist als Mischung (VI), und e) Mischung (VII) einer Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom, zuführt.

WO 2004/007431 A1



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Verfahren zur Rückführung einer Lewis-Säure

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung einer Lewis-Säure aus einer Reaktionsmischung (I), die erhalten wurde bei der Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom,

15

dadurch gekennzeichnet, dass man

a) aus Mischung (I) die besagte Komplexverbindung abtrennt unter Erhalt einer Mischung (II),

20

b) Mischung (II) mit Wasser versetzt und in solche Druck- und Temperaturbedingungen überführt, dass man eine Phase (III), die einen höheren Anteil an Wasser als an besagtem Nitril enthält, und eine Phase (IV), die einen höheren Anteil an besagtem Nitril als an Wasser enthält, erhält, wobei Phase (III) einen höheren Gehalt an besagter Lewis-Säure aufweist als Phase (IV),

25

30

c) Phase (III) mit einem flüssigen Verdünnungsmittel (V) versetzt, das

35

c1) kein Azeotrop mit Wasser bildet und dessen Siedepunkt unter bestimmten Druckbedingungen höher ist als der von Wasser oder

c2) unter bestimmten Druckbedingungen ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser bildet,

40

d) die Mischung aus Phase (III) und flüssigem Verdünnungsmittel (V) unter den in Schritt c1) oder c2) genannten Druckbedingungen einer Destillation unterzieht unter Erhalt einer Mischung (VI), die einen höheren Anteil an Wasser als an Verdünnungsmittel (V) enthält, und einer Mischung (VII), die einen höheren Anteil an Verdünnungsmittel (V) als an Wasser enthält, wobei Mischung (VII) einen höheren Gehalt an besag-

45

## 2

ter Lewis-Säure aufweist als Mischung (VI),  
und

- 5 e) Mischung (VII) einer Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom, zuführt.
- 10

Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom sind bekannt.

15

- 20 So offenbaren die Patentschriften US 4,705,881, US 6,127,567, US 6,171,996 B1 und US 6,380,421 B1 Verfahren zur Hydrocyanierung von Pentennitril zu Adipodinitril in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung, die einen multidentaten Phosphit-Liganden und als Zentralatom Nickel enthält.
- 25

US 4,082,811 beschreibt die Abtrennung von Triphenylbor aus einer solchen Reaktionsmischung durch Fällung als  $\text{NH}_3$ -Addukt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass aus dem Niederschlag die Lewis-Säure erst aufwendig freigesetzt werden muß und zudem die Rückgewinnung des Katalysatorsystems aus dem Filtrat durch die Komplexbildung des Nickels mit dem eingesetzten Ammoniak erschwert wird.

30

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Rückgewinnung der Lewis-Säure aus einer solchen Reaktionsmischung in einer Form, die den erneuten Einsatz der Lewis-Säure in der besagten Hydrocyanierung gestattet, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

35

- 40 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist weiterhin den Vorteil auf, dass es die Abtrennung der als Bestandteil des Katalysatorsystems eingesetzten Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom in einer Form, die den erneuten Einsatz der

45

Komplexverbindung in der besagten Hydrocyanierung gestattet, sowie die Abtrennung des bei der Hydrocyanierung erhaltenen Wertproduktes aus der bei der Hydrocyanierung erhaltenen Reaktionsmischung auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

In Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man eine Reaktionsmischung (I) ein, die erhalten wurde bei der Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, Adipodinitril in Betracht.

Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril durch Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung, wie 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung enthaltend eine als Ligand geeignete phosphorhaltige Verbindung wie eine monodentate, vorzugsweise multidentate, insbesondere bidentate Verbindung, deren Koordination mit einem Zentralatom über ein Phosphoratom erfolgt, das als Phosphin, Phosphit, Phosphonit oder Phosphinit oder deren Gemische vorliegen kann, und ein Zentralatom, vorzugsweise Nickel, Kobalt oder Palladium, insbesondere Nickel, besonders bevorzugt in Form von Nickel-(0), sind bekannt, beispielsweise aus US 4,705,881, US 6,127,567, US 6,171,996 B1 und US 6,380,421 B1.

Als Lewis-Säure kommen dabei anorganische oder organische Metallverbindungen in Betracht, in denen das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Cadmium, Rhenium und Zinn. Beispiele umfassen  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ ,  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{ClTi}(\text{O}-i\text{-Propyl})_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ ,  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ ,  $\text{ReCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ ,  $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{TaCl}_5$ , wie sie beispielsweise in US 6,127,567,

- US 6,171,996 und US 6,380,421 beschrieben sind. Weiterhin kommen in Betracht Metallsalze, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CoI}_2$  und  $\text{SnCl}_2$  und organometallische Verbindungen, wie  $\text{RAlCl}_2$ ,  $\text{RSnO}_3\text{SCF}_3$  und  $\text{R}_3\text{B}$ , wobei R eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist, wie sie beispielsweise in US 3,496,217, US 3,496,218 und US 4,774,353 beschrieben sind.
- Weiterhin können gemäß US 3,773,809 als Promotor ein Metall in kationischer Form, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen und Kobalt, vorzugsweise Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen und Kobalt, eingesetzt werden, wobei der anionische Teil der Verbindung ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid, Anionen niedriger Fettsäuren mit von 2 bis 7 Kohlenstoffatomen,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}_2^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ . Weiterhin sind aus US 3,773,809 als geeignete Promotoren Borhydride, Organoborhydride und Borsäureester der Formel  $\text{R}_3\text{B}$  und  $\text{B(OR)}_3$ , wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Aryl-Radikale mit zwischen 6 und 18 Kohlenstoff-Atomen, mit Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale und mit Cyano-substituierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale, vorteilhaft, Triphenylbor, genannt. Weiterhin können, wie in US 4,874,884 beschrieben, synergistisch wirksame Kombinationen von Lewis-Säuren eingesetzt werden, um die Aktivität des Katalysatorsystems zu erhöhen. Geeignete Promotoren können beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{B(C}_6\text{H}_5)_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ , mit  $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$  ausgewählt werden, wobei für das Verhältnis von Promotor zu Nickel ein Bereich von vorzugsweise etwa 1:16 bis etwa 50:1 genannt ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Lewis-Säure auch die in US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,774,353, US 4,874,884, US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 genannten Promotoren.

Als besonders bevorzugte Lewis-Säuren kommen unter den genannten insbesondere Metallsalze, besonders bevorzugt Metallhalogenide, wie Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, insbesondere Chloride, in Betracht, von denen wiederum Zinkchlorid, Eisen-(II)-Chlorid und Eisen-(III)-chlorid besonders bevorzugt sind.

Die Herstellung von Reaktionsmischungen (I) ist an sich bekannt, beispielsweise aus US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,774,353, US 4,874,884, US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421.

Gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens trennt man von Mischung (I) die besagte Komplexverbindung ab unter Erhalt einer Mischung (II).

5 Diese Abtrennung kann in an sich bekannter Weise, vorzugsweise durch Extraktion, erfolgen, wie beispielsweise in US 3,773,809 beschrieben.

Als Extraktionsmittel kommen vorzugsweise Alkane oder Cycloalkane  
10 in Betracht. Als Alkane können vorteilhaft n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, sowie deren verzweigte Isomere, oder deren Gemische eingesetzt werden, insbesondere solche mit einem Siedepunkt im Bereich von etwa 30 bis etwa 135°C. Als Cycloalkane kommen vorteilhaft Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, sowie  
15 alkyl-substituierte Cycloalkane, oder deren Gemische in Betracht, insbesondere solche mit einem Siedepunkt im Bereich von etwa 30 bis etwa 135°C, wie Methylcyclohexan.

Vorteilhaft kann man die Extraktion bei einer Temperatur im Bereich von etwa 0 bis etwa 100°C durchführen.  
20

Die Extraktion kann man diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführen, wobei sich eine kontinuierliche Gegenstromfahrweise als vorteilhaft erwiesen hat.

25 Das Gewichtsverhältnis von als Ligand geeigneter Phosphorverbindung zu dem zu extrahierenden Nitril sollte im Bereich von 1:1000 bis 90:100 liegen. Das Gewichtsverhältnis zwischen Extraktionsmittel zu als Ligand geeigneter Phosphorverbindung sollte  
30 vorteilhaft im Bereich von 2:1 bis 100:1 liegen.

Die Extraktion kann unter Umgebungsdruck oder unter erhöhtem Druck zur Vermeidung der Verdampfung des Extraktionsmittels durchgeführt werden.

35 Aus dem Extrakt kann die Komplexverbindung durch Entfernen des Extraktionsmittels, beispielsweise durch Verdampfung des Extraktionsmittels, erhalten und gewünschtenfalls in die Hydrocyanierung zurückgeführt werden, wie in US 3,773,809 beschrieben.

40 Die in Schritt a) erhaltene Mischung (II) enthält das durch Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung erhaltene Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist,  
45 die als Bestandteil des zur Hydrocyanierung eingesetzten Katalysatorsystems verwendete Lewis-Säure sowie gegebenenfalls bei der Hydrocyanierung entstandene Nebenprodukte, die in

## 6

Mischung (II) gelöst oder ungelöst sein können; der Gehalt der als Bestandteil des zur Hydrocyanierung eingesetzten Katalysatorsystems verwendeten Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom beträgt vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Mischung (I).

Sollte Mischung (II) ungelöste Bestandteile enthalten, so kann man zwischen Schritt a) und b) oder zwischen Schritt b) und c) des erfindungsgemäßen Verfahrens von Mischung (II) solche ungelösten Bestandteile vorteilhaft teilweise oder vorzugsweise vollständig abtrennen; diese Abtrennung kann nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Filtration oder Sedimentation erfolgen.

Die für eine solche Abtrennung optimalen Apparaturen und Verfahrensbedingungen lassen sich dabei leicht durch einige einfache Vorversuche ermitteln.

Erfindungsgemäß versetzt man gemäß Schritt b) Mischung (II) mit Wasser und überführt das System in solche Druck- und Temperaturbedingungen, dass man eine Phase (II), die einen höheren Anteil an Wasser als an besagtem Nitril enthält, und eine Phase (IV), die einen höheren Anteil an besagtem Nitril als an Wasser enthält, wobei Phase (III) einen höheren Gehalt an besagter Lewis-Säure aufweist als Phase (IV).

Das Mengenverhältnis von Wasser zu Mischung (II) ist an sich nicht kritisch. Mit zunehmendem Verhältnis von rückzugewinnender Lewis-Säure in Mischung (II) zu Wasser nimmt die Viskosität von Phase (III) deutlich zu, so daß die Handhabung des Systems aus Phase (IV) und Phase (III) zunehmend aufwendiger wird.

Als vorteilhaft hat sich eine solche Wassermenge erwiesen, dass sich ein Anteil der Lewis-Säure an dem Gesamtgewicht von Phase (III) im Bereich von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% einstellt.

Als vorteilhaft hat sich eine solche Wassermenge erwiesen, dass sich ein Anteil der Lewis-Säure an dem Gesamtgewicht von Phase (III) im Bereich von höchstens 60 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 35 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-% einstellt.

45



Sollte sich die Wassermenge, die zur Extraktion der Lewis-Säure aus der Mischung (II) verwendet wird, so ergeben, daß die Mischung (III) eine Konzentration an Lewis-Säure aufweist, die kleiner ist als die der frischen Einsatzlösung, so kann die Konzentration der Lewis-Säure durch Aufkonzentrieren in an sich bekannter Weise, wie durch Vorverdampfung unter Abzug eines Anteils des Wassers aus Mischung (III) erhöht werden, vorzugsweise auf die Konzentration an Lewis-Säure, die in der frisch eingesetzten Lösung vorherrscht, vorteilhaft höchstens 60 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 35 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 32 Gew.-%, insbesondere bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, weiterhin vorteilhaft mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gewichtsanteil an Lewis-Säure in Mischung (III).

15

In Schritt b) kann man reines Wasser einsetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Wasser weitere Bestandteile enthalten, wie ionische oder nichtionische, organische oder anorganische Verbindungen, insbesondere solche, die mit Wasser homogen einphasig mischbar oder in Wasser gelöst sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt die Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure in Betracht. Bevorzugt können solche Säuren eingesetzt werden, die kein Azeotrop mit Wasser bilden und unter den Destillationsbedingungen gemäß Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Siedepunkt aufweist, der niedriger ist als der des flüssigen Verdünnungsmittels (V) oder die unter den Destillationsbedingungen gemäß Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser bildet.

Besonders bevorzugt kommen Halogenwasserstoffsäuren, wie HF, HCl, HBr, HJ, insbesondere HCl in Betracht.

Die Menge der Säure kann vorteilhaft so gewählt werden, dass der pH-Wert des in Schritt b) eingesetzten Wassers kleiner als 7 ist.

Die Menge der Säure kann vorteilhaft so gewählt werden, dass der pH-Wert des in Schritt b) eingesetzten Wassers größer-gleich 0, vorzugsweise größer-gleich 1 ist.

Für die Umsetzung gemäß Schritt b) haben sich Temperaturen von mindestens 0°C, vorzugsweise mindestens 5°C, insbesondere mindestens 30°C als vorteilhaft erwiesen.

Für die Umsetzung gemäß Schritt b) haben sich Temperaturen von höchstens 200°C, vorzugsweise höchstens 100°C, insbesondere höchstens 50°C als vorteilhaft erwiesen.

- 5 Hierdurch stellen sich Drücke im Bereich von  $10^{-3}$  bis 10 MPa, vorzugsweise von  $10^{-2}$  bis 1 MPa, insbesondere von  $5 \cdot 10^{-2}$  bis  $5 \cdot 10^{-1}$  MPa ein.

- 10 Die für die Auftrennung des Systems in eine Phase (III) und eine Phase (IV) optimalen Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen lassen sich leicht durch einige einfache Vorversuche ermitteln.

- Die Phasentrennung kann in an sich bekannter Weise in für solche Zwecke beschriebenen Apparaturen erfolgen, wie sie beispielsweise  
15 aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B3, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, Seite 6-14 bis 6-22 bekannt sind.

- Die Umsetzung gemäß Schritt b) kann man diskontinuierlich oder  
20 vorzugsweise kontinuierlich durchführen, wobei sich eine kontinuierliche Gegenstromfahrweise, insbesondere in einer mehrstufigen Extraktionskolonne oder einer einstufigen oder mehrstufigen Mixer-Settler-Apparatur, als vorteilhaft erwiesen hat.

- 25 Phase (IV), die den überwiegenden Anteil des bei der Hydrocyanierung erhaltenen Nitrils enthält, kann vorteilhaft der Gewinnung dieses Nitrils zugeführt werden.

- Erfindungsgemäß versetzt man gemäß Schritt c) Phase (III) mit  
30 einem flüssigen Verdünnungsmittel (V), das

c1) kein Azeotrop mit Wasser bildet und dessen Siedepunkt unter bestimmten Druckbedingungen höher ist als der von Wasser oder

- 35 c2) unter bestimmten Druckbedingungen ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser bildet.

- Vorteilhaft sollte Verdünnungsmittel (V) so gewählt werden, dass  
40 besagte Lewis-Säure in Verdünnungsmittel (V) unter den Destillationsbedingungen gemäß Schritt d) eine Löslichkeit von mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf Verdünnungsmittel (V), beträgt.

- Als Verdünnungsmittel (V) kommen beispielsweise Amide, insbesondere Dialkylamide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid,  
45 N,N,-Dimethylethylenharnstoff (DMEU), N,N-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), Hexamethylenphosphorsäuretriamid (HMPT), Ketone, Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, wie Dimethylsulfoxid, Tetra-

hydrothiophen-1,1-dioxid, Nitroaromaten, wie Nitrobenzol, Nitroalkane, wie Nitromethan, Nitroethan, Ether, wie Diether des Diethylenglykols, beispielsweise Diethylenglykoldimethylether, Alkylencarbonate, wie Ethylencarbonat, Nitrile, wie Acetonitril, 5 Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, Pentennitrile in Betracht.

Solche Verdünnungsmittel können allein oder als Gemisch eingesetzt werden.

10

Solche aprotischen, polaren Verdünnungsmittel können weitere Verdünnungsmittel enthalten, vorzugsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Aliphaten, insbesondere Cycloaliphaten, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, oder deren Gemische.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Verdünnungsmittel (V) einsetzen, die mit Wasser ein Azeotrop oder Heteroazeotrop bilden. Die Menge an Verdünnungsmittel (V) gegenüber der Menge an Wasser in Phase (III) ist an sich nicht kritisch. Vorteilhaft

20 sollte man mehr flüssiges Verdünnungsmittel (V) einsetzen als den durch die Azeotrope gemäß Schritt d) abzudestillierenden Mengen entspricht, so daß überschüssiges Verdünnungsmittel (V) als Sumpfprodukt verbleibt.

25 Setzt man ein Verdünnungsmittel (V) ein, das mit Wasser kein Azeotrop bildet, so ist die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in Phase (III) an sich nicht kritisch. Im Falle eines solchen Verdünnungsmittel (V) sollte das Verdünnungsmittel unter den Druck- und Temperaturbedingungen der

30 Destillation gemäß Schritt d) einen Siedepunkt aufweisen, der vorzugsweise um mindestens 5°C, insbesondere mindestens 20°C, und vorzugsweise höchstens 200°C, insbesondere höchstens 100°C über dem von Wasser unter diesen Destillationsbedingungen liegt.

35 Vorteilhaft kommen organische Verdünnungsmittel in Betracht, vorzugsweise solche mit mindestens einer Nitrilgruppe, insbesondere einer Nitrilgruppe.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man als Nitril ein aliphatisches, gesättigtes oder ein aliphatisches, olefinisch ungesättigtes Nitril einsetzen. Dabei kommen insbesondere Nitrile mit 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, insbesondere 4 Kohlenstoffatomen, gerechnet ohne die Nitrilgruppen, vorzugsweise Nitrilgruppe, in Betracht.

45

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verdünnungsmittel (V) in Betracht, das die gemäß Schritt e) zu hydrocyanierende Verbindung teilweise oder vollständig enthält, insbesondere daraus besteht.

5

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man als Verdünnungsmittel ein aliphatisches, olefinisch ungesättigtes Mononitril, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische einsetzen.

2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren, wie durch Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von Katalysatoren, erhalten werden, beispielsweise gemäß US-A-3,496,215 oder die linearen Pentennitrile durch Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril gemäß WO 97/23446 und darin beschriebene Verfahren.

Als besonders vorteilhaft kommen dabei solche Gemische der genannten Pentennitrile in Betracht, die 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril oder deren Gemische im Gemisch mit 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische enthalten. In solchen Gemischen findet bei der nachfolgenden Destillation gemäß Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Abreicherung von 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische statt, da diese mit Wasser Azeotrope bilden, die niedriger sieden als die Azeotrope von 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische mit Wasser. Bei dieser Ausführungsform erhält man nach der Destillation ein Gemisch enthaltend 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische und im wesentlichen wasserfreie Lewis-Säure als Produkt (VII) des erfindungsgemäßen Verfahrens.

40

Dieses Produkt kann vorteilhaft zur weiteren Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators zu Adipodinitril eingesetzt werden. Eine Abreicherung von 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril,

2-Methyl-3-butennitril ist dabei insoweit vorteilhaft, als daß diese beiden Verbindungen der genannten Hydrocyanierung erheblich

## 11

schlechter zugänglich sind als 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril oder deren Gemische.

Setzt man als Verdünnungsmittel 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische ein, so haben sich Mengenverhältnisse von Pentennitril zu besagter Lewis-Säure von mindestens 0,5 mol/mol, vorzugsweise mindestens 5 mol/mol, besonders bevorzugt mindestens 15 mol/mol als vorteilhaft erwiesen.

Setzt man als Verdünnungsmittel 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische ein, so haben sich Mengenverhältnisse von Pentennitril zu besagter Lewis-Säure von höchstens 10000 mol/mol, vorzugsweise höchstens 5000 mol/mol, besonders bevorzugt höchstens 2000 mol/mol als vorteilhaft erwiesen.

Solche Pentennitrile können vorteilhaft gemäß Schritt e) zu Adipodinitril hydrocyanisiert werden.

Gemäß Schritt d) unterzieht man die Mischung aus Phase (III) und flüssigem Verdünnungsmittel (V) unter den in Schritt c1) oder c2) genannten Druckbedingungen einer Destillation unter Erhalt einer Mischung (VI), die einen höheren Anteil an Wasser als an Verdünnungsmittel (V) enthält, und einer Mischung (VII), die einen höheren Anteil an Verdünnungsmittel (V) als an Wasser enthält, wobei bei Mischung (VII) einen höheren Gehalt an besagter Lewis-Säure aufweist als Mischung (VI).

Die Druckbedingungen für die Destillation sind an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft haben sich Drücke von mindestens  $10^{-4}$  MPa, vorzugsweise mindestens  $10^{-3}$  MPa, insbesondere mindestens  $5 \cdot 10^{-3}$  MPa erwiesen.

Als vorteilhaft haben sich Drücke von höchstens 1 MPa, vorzugsweise höchstens  $5 \cdot 10^{-1}$  MPa, insbesondere höchstens  $1,5 \cdot 10^{-1}$  MPa erwiesen.

In Abhängigkeit von den Druckbedingungen und der Zusammensetzung des zu destillierenden Gemischs stellt sich dann die Destillationstemperatur ein.

## 12

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorteilhaft bei einem Druck von höchstens 200 kPa, vorzugsweise höchstens 100 kPa, insbesondere höchstens 50 kPa durchführen.

5

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorteilhaft bei einem Druck von mindestens 1 kPa, vorzugsweise mindestens 5 kPa, besonders bevorzugt bei 10 kPa durchführen.

10

Die Destillation kann vorteilhaft durch einstufige Verdampfung, bevorzugt durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.

- 15 Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Ko-
- 20 lonnen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen.

Die Destillation kann diskontinuierlich erfolgen.

Die Destillation kann kontinuierlich erfolgen.

25

Bei der Destillation gemäß Schritt d) wird Mischung (VI) üblicherweise über Kopf erhalten. Mischung (VI) kann vorteilhaft ganz oder teilweise in Schritt b) zurückgeführt werden und dort als Wasser oder im Gemisch mit Wasser mit Mischung (II)

30 erfindungsgemäß umgesetzt werden.

Ist Mischung (VI) einphasig, so kann Mischung (VI) zum Teil oder vollständig zurückgeführt werden.

- 35 Ist Mischung (VI) zweiphasig, so kommt vorteilhaft die teilweise oder vollständige Rückführung der den größeren Wassermassengehalt aufweisenden Phase in Betracht.

- Mischung (VII) wird bei der Destillation gemäß Schritt b)
- 40 üblicherweise als Sumpfprodukt erhalten. Mischung (VII) enthält den zurückgewonnenen Anteil besagter Lewis-Säure und Verdünnungsmittel (V); der Wassergehalt von Mischung (VII) sollte vorzugsweise im Bereich von 0 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0 bis 50 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht von Mischung
- 45 (VII), betragen.

## 13

Gemäß Schritt e) wird Mischung (VII) einer Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, 5 enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom, zugeführt.

Als Komplexverbindung kann dabei vorteilhaft die in Schritt a) 10 abgetrennte Komplexverbindung eingesetzt werden.

Als zu hydrocyanierende olefinisch ungesättigte Verbindung kommt vorzugsweise Verdünnungsmittel (V) in Betracht.

## 15 Beispiele

Die in den Beispielen angegebenen Gew.-%- oder Gew.-ppm-Angaben beziehen sich, soweit nicht anders bezeichnet, auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Mischung.

20

Der Gehalt an Zn oder Zinkchlorid wurde mittels Atomemissionsspektrometrie bestimmt.

Der Gehalt an Chlor wurde nach Methode Schoeniger bestimmt.

25

Die Konzentrationen an Wasser wurden durch Titration nach Karl-Fischer-Methode potentiometrisch bestimmt.

## Beispiel 1

30

In einer kontinuierlich betriebenen Vakuum-Destillationskolonne mit Metallgewebepackung (Typ CY, Fa. Sulzer Chemtech, Innendurchmesser  $\varnothing = 50$  mm, Höhe 130 cm) mit einem Dünnschichtverdampfer als Wärmeübertrager am Kolonnensumpf, einem bei 30°C betriebenen Kondensator am Kopf und einem auf 0°C gekühlten Phasentrenngefäß im Rücklauf wurden 240 g/h einer Lösung von 30 Gew% Zinkchlorid in trans-3-Pentennitril mit einem Wassergehalt von 0.4 Gew% oberhalb der Gewebepackung in die Destillationskolonne dosiert. Bei einem Druck von  $p = 10$  kPa(absolut) wurde bei 344 K als Destillat am 35 Kondensator ein zweiphasiges Gemisch erhalten. Die obere, im wesentlichen aus trans-3-Pentennitril bestehende Phase wurde kontinuierlich auf den Kolonnenkopf zurückgefahren. Die untere Phase bestand im wesentlichen aus Wasser und wurde kontinuierlich aus dem Phasentrenngefäß abgepumpt. Über Sumpf wurde eine homogene 40 Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  in trans-3-Pentennitril bei 348 K abgetrennt. Nach 17 h Laufzeit der Destillation war der Wasseranteil im Sumpf-

## 14

faustrag auf 76 Gew-ppm H<sub>2</sub>O, nach 41 h auf 50 Gew-ppm abgereichert.

## Beispiel 2

5

4 kg des in Beispiel 1 erhaltenen Sumpfaustrages wurden mit 1 kg trans-3-Pentennitril und 500 g Wasser versetzt. Die homogene Mischung wurde mit einer Dosierate von 206 g/h in die wie in Beispiel 1 betriebene Destillationskolonne dosiert.

10

Der Sumpfaustrag enthielt nach 24 h kontinuierlichen Betriebs 350 Gew-ppm Wasser, 16.9 Gew% Chlor berechnet als Cl und 15.5 Gew% Zn, jeweils bezogen auf Gesamtgewicht der Lösung; daraus leitet sich ein experimentell gefundenes Cl:Zn -Verhältnis von 2.01 ab.

15

Gaschromatographische Analyse durch Derivatisierung mit MSTFA (2,2,2-trifluoro-N-methyl-N-(trimethylsilyl)acetamid) zeigte keine nachweisbaren Mengen an Verseifungsprodukt 3-Pentensäure.

20 Analyse auf polymere Abbauprodukte durch Gelpermeationschromatographie ergab keine nachweisbaren Mengen an polymerem Produkt.

Die so erhaltene Zinkchloridlösung in 3-Pentennitril kann in der Hydrocyanierung von 3-Pentennitril in Gegenwart von Nickel(0)-

25 Phosphitkatalysatoren eingesetzt werden und zeigt keinen Aktivitätsunterschied zu einer frisch aus 3-Pentennitril und wasserfreiem Zinkchlorid hergestellten Lösung.

## Beispiel 3

30

In eine kontinuierlich betriebene Gegenstromextraktionskolonne (Innendurchmesser Ø = 30 mm, 50 cm hohe Schüttung mit Raschig-Ringen) wurden 110 g/h einer Lösung von 0.52 Gew% ZnCl<sub>2</sub> in einer Mischung von 20 Gew% trans-3-Pentennitril und Rest Adipodinitril

35 auf den unteren Teil der Extraktionskolonne dosiert. 170 g/h Wasser wurden auf den oberen Teil dosiert. Über 3 Stunden kontinuierlichen Betriebs hinweg wurde am oberen Ende der Extraktionskolonne die extrahierte organische Phase mit weniger als 10 Gew.-ppm Zn erhalten. Am unteren Ende der Extraktionskolonne wurde die

40 wässrige Phase mit 0.30 Gew% ZnCl<sub>2</sub> erhalten.

## Beispiel 4

In eine kontinuierlich betriebene Mixer-Settler-Apparatur, bestehend aus einem bei Raumtemperatur betriebenen Behälter mit 2 l

45 Volumen, ausgestattet mit einem bei 700 Upm betriebenen Schrägblattrührer und einem hydrostatischen Überlauf in einen nach-



## 15

geschalteten Phasenscheider mit 0.5 l Volumen, wurden 320 g/h einer Lösung von 0.52 Gew%  $\text{ZnCl}_2$  in einer Mischung aus 20 Gew% trans-3-Pentennitril und Rest Adipodinitril, sowie 100 g/h Wasser dosiert. Über den Phasenscheider wurden nach 7 h Betrieb die

- 5 organische Phase mit 30 ppm Zn erhalten, die abgetrennte wässrige Phase enthielt 0.75 Gew% Zn. Im Phasenscheider wurde nach kurzer Betriebszeit eine Ansammlung von Feststoff beobachtet, der sich an der Phasengrenzfläche ansammelte. Der Feststoff bestand laut röntgendiffraktometrischer Analyse aus  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- 10 Beispiel 5

- Eine 0.94 Gew%  $\text{ZnCl}_2$  und einen pH-Wert von 6 aufweisende Mischung aus 500 g einer nach Beispiel 3 durch Extraktion erhaltenen wässrigen Zinkchloridlösung und 540 g einer nach Beispiel 4
- 15 erhaltenen wässrigen Zinkchloridlösung wurden mit einer Dosier-rate von 80 g/h in die wie in Beispiel 1 beschriebenen betriebene Destillationskolonne dosiert. Mit einer zweiten Pumpe wurden 320 g/h trans-3-Pentennitril in die Destillationskolonne dosiert. Im
- 20 Sumpfaustrag wurden nach 9.5 h kontinuierlicher Destillation 310 Gew-ppm Wasser und 0.10 Gew% Zn (entsprechend 0.20 Gew%  $\text{ZnCl}_2$ ) analysiert.

## Beispiel 6

25

- In eine wie in Beispiel 4 beschriebenen betriebene Mixer-Settler-Apparatur wurden 320 g/h einer Lösung von 0.52 Gew%  $\text{ZnCl}_2$  in einer Mischung aus 20 Gew% trans-3-Pentennitril und Rest Adipodinitril, sowie 100 g/h einer 0.1N-Lösung von HCl in Wasser mit pH-Wert 1
- 30 dosiert. Über den Phasenscheider wurden nach 7 h Betrieb die organische Phase mit 85 ppm Zn erhalten, die abgetrennte wässrige Phase enthielt 1.88 Gew% Zn. Im Phasenscheider wurde im Gegensatz zu Beispiel 4 kein Feststoff beobachtet.

## 35 Beispiel 7

- Eine 0.72 Gew% Zn und einen pH-Wert von 1 aufweisende Mischung aus 190 g einer nach Beispiel 3 durch Extraktion erhaltenen wässrigen Zinkchloridlösung, 370 g einer nach Beispiel 4
- 40 erhaltenen wässrigen Zinkchloridlösung und 430 g einer nach Beispiel 4 erhaltenen wässrigen Zinkchloridlösung wurden mit einer Dosier-rate von 80 g/h in die wie in Beispiel 1 beschriebenen betriebene Destillationskolonne dosiert. Mit einer zweiten Pumpe wurden 320 g/h trans-3-Pentennitril in die Destillationskolonne
- 45 dosiert. Im Sumpfaustrag wurden nach 9.5 h kontinuierlicher Destillation 210 Gew-ppm Wasser und 0.18 Gew% Zn analysiert. Die

## 16

wässrige Phase, die am Phasenscheider am Kopf der Kolonne erhalten wurde, wies einen pH von 1 auf.

Die über Sumpf erhaltene Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  in trans-3-Pentennitril 5 kann in Gegenwart von Ni(0)phosphitkatalysatoren zu Adipodinitril hydrocyaniert werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung einer Lewis-Säure aus einer Reaktionsmischung (I), die erhalten wurde bei der Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom,
- dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) aus Mischung (I) die besagte Komplexverbindung abtrennt unter Erhalt einer Mischung (II),
  - b) Mischung (II) mit Wasser versetzt und in solche Druck- und Temperaturbedingungen überführt, dass man eine Phase (III), die einen höheren Anteil an Wasser als an besagtem Nitril enthält, und eine Phase (IV), die einen höheren Anteil an besagtem Nitril als an Wasser enthält, erhält, wobei Phase (III) einen höheren Gehalt an besagter Lewis-Säure aufweist als Phase (IV),
  - c) Phase (III) mit einem flüssigen Verdünnungsmittel (V) versetzt, das
    - c1) kein Azeotrop mit Wasser bildet und dessen Siedepunkt unter bestimmten Druckbedingungen höher ist als der von Wasser oder
    - c2) unter bestimmten Druckbedingungen ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser bildet,
  - d) die Mischung aus Phase (III) und flüssigem Verdünnungsmittel (V) unter den in Schritt c1) oder c2) genannten Druckbedingungen einer Destillation unterzieht unter Erhalt einer Mischung (VI), die einen höheren Anteil an Wasser als an Verdünnungsmittel (V) enthält, und einer Mischung (VII), die einen höheren Anteil an Verdünnungs-

## 18

mittel (V) als an Wasser enthält, wobei Mischung (VII) einen höheren Gehalt an besagter Lewis-Säure aufweist als Mischung (VI),  
und

5

- e) Mischung (VII) einer Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril, das unter bestimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen eine Mischungslücke mit Wasser aufweist, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine

10

Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphorhaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom, zuführt.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Mischung (VII) einen Wassergehalt von kleiner als 0,5 Gew.-%, bezogen auf Mischung (VII), aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Löslichkeit der besagten Lewis-Säure in Verdünnungsmittel (V) unter den Destillationsbedingungen gemäß Schritt d) mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf Verdünnungsmittel (V), beträgt.

20

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man Schritt b) in einer mehrstufigen Extraktionskolonne im Gegenstrom durchführt.

25

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man Mischung (VI) ganz oder teilweise in Schritt b) zurückführt.

30

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das in Schritt b) eingesetzte Wasser einen pH-Wert von kleiner als 7 aufweist.

- 35 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das in Schritt b) eingesetzte Wasser einen pH-Wert im Bereich von 0 bis kleiner 7 aufweist.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man das in Schritt b) eingesetzte Wasser mit einer Säure versetzt.

40

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man das Wasser mit HCl versetzt.

45

## 19

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei das Verdünnungsmittel (V) die gemäß Schritt e) zu hydrocyanierende Verbindung teilweise oder vollständig enthält.
- 5 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei man als Verdünnungsmittel (V) ein Nitril ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-cis-Pentennitril, 2-trans-Pentennitril, 3-cis-Pentennitril, 3-trans-Pentennitril, 4-Pentennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, 10 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemische einsetzt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei man aus Mischung (II) zwischen Schritt a) und b) oder zwischen Schritt b) und c) ungelöste Bestandteile teilweise oder vollständig abtrennt.
- 15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PO EP 03/07150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C253/10

CORRECTED VERSION

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 048 996 A (MCKINNEY RONALD JAMES ET AL) 11 April 2000 (2000-04-11) column 1, line 60 - column 2, line 25 column 5, line 56 - column 7, line 55 column 8, line 23 - line 26; claims 1,2,5-15	1-12
Y	US 2002/022736 A1 (BURATTIN PAOLO ET AL) 21 February 2002 (2002-02-21) paragraphs [0016] - [0018], [0062], [0068] - [0076], [0078] - [0080]; claims 1,2,13,14 -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2003

Date of mailing of the international search report

11.11.03

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07150

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 96 33969 A (RHONE POULENC CHIMIE)  31 October 1996 (1996-10-31)  page 1, line 16 - line 25  page 2, line 2 - line 9  page 6, line 16 -page 7, line 9  page 7, line 15 - line 30  page 8, line 1 - line 5  page 8, line 25 - line 31; claims 1,9-14  ---</p>	1-12
A	<p>US 3 773 809 A (WALTER J)  20 November 1973 (1973-11-20)  cited in the application  column 1, line 55 -column 2, line 22  column 3, line 15 - line 22  column 3, line 46 -column 4, line 44;  claims 1,4,6,10; examples 1-4  ---</p>	1-12
A	<p>EP 0 417 325 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS)  20 March 1991 (1991-03-20)  page 3, line 42 -page 4, line 1  page 4, line 36 - line 41; claims 1,10-19  -----</p>	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6048996	A	11-04-2000	BR 0013810 A CA 2381057 A1 CN 1377338 T EP 1212293 A1 JP 2003507451 T TW 528743 B WO 0114321 A1	23-04-2002 01-03-2001 30-10-2002 12-06-2002 25-02-2003 21-04-2003 01-03-2001
US 2002022736	A1	21-02-2002	FR 2787446 A1 BR 9916437 A CA 2356381 A1 CN 1333745 T CZ 20012249 A3 EP 1140801 A1 WO 0037431 A1 JP 2002533321 T PL 348298 A1 SK 9102001 A3 TW 453985 B ZA 200105887 A	23-06-2000 04-09-2001 29-06-2000 30-01-2002 14-11-2001 10-10-2001 29-06-2000 08-10-2002 20-05-2002 03-12-2001 11-09-2001 17-10-2002
WO 9633969	A	31-10-1996	WO 9633969 A1 BR 9508117 A	31-10-1996 12-08-1997
US 3773809	A	20-11-1973	NONE	
EP 0417325	A	20-03-1991	AU 620507 B2 AU 5347490 A BR 9006284 A CA 2030556 A1 CN 1046329 A ,B DE 69033758 D1 DE 69033758 T2 EP 0417325 A1 JP 2057250 C JP 3095151 A JP 7094422 B WO 9011998 A1 KR 9400656 B1 US 5169971 A	20-02-1992 05-11-1990 06-08-1991 05-10-1990 24-10-1990 16-08-2001 08-05-2002 20-03-1991 23-05-1996 19-04-1991 11-10-1995 18-10-1990 26-01-1994 08-12-1992



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07150

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C253/10

BERICHTIGTE FASSUNG

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 - C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 048 996 A (MCKINNEY RONALD JAMES ET AL) 11. April 2000 (2000-04-11) Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 2, Zeile 25 Spalte 5, Zeile 56 - Spalte 7, Zeile 55 Spalte 8, Zeile 23 - Zeile 26; Ansprüche 1,2,5-15	1-12
Y	US 2002/022736 A1 (BURATTIN PAOLO ET AL) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Absätze [0016] - [0018], [0062], [0068] - [0076], [0078] - [0080]; Ansprüche 1,2,13,14 -/-	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11.11.03

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07150

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>WO 96 33969 A (RHONE-POULENC CHIMIE)  31. Oktober 1996 (1996-10-31)  Seite 1, Zeile 16 - Zeile 25  Seite 2, Zeile 2 - Zeile 9  Seite 6, Zeile 16 - Seite 7, Zeile 9  Seite 7, Zeile 15 - Zeile 30  Seite 8, Zeile 1 - Zeile 5  Seite 8, Zeile 25 - Zeile 31; Ansprüche  1,9-14</p> <p>---</p>	1-12
A	<p>US 3 773 809 A (WALTER J)  20. November 1973 (1973-11-20)  in der Anmeldung erwähnt  Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 22  Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 22  Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 44;  Ansprüche 1,4,6,10; Beispiele 1-4</p> <p>---</p>	1-12
A	<p>EP 0 417 325 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS)  20. März 1991 (1991-03-20)  Seite 3, Zeile 42 - Seite 4, Zeile 1  Seite 4, Zeile 36 - Zeile 41; Ansprüche  1,10-19</p> <p>-----</p>	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6048996 A	11-04-2000	BR 0013810 A CA 2381057 A1 CN 1377338 T EP 1212293 A1 JP 2003507451 T TW 528743 B WO 0114321 A1	23-04-2002 01-03-2001 30-10-2002 12-06-2002 25-02-2003 21-04-2003 01-03-2001
US 2002022736 A1	21-02-2002	FR 2787446 A1 BR 9916437 A CA 2356381 A1 CN 1333745 T CZ 20012249 A3 EP 1140801 A1 WO 0037431 A1 JP 2002533321 T PL 348298 A1 SK 9102001 A3 TW 453985 B ZA 200105887 A	23-06-2000 04-09-2001 29-06-2000 30-01-2002 14-11-2001 10-10-2001 29-06-2000 08-10-2002 20-05-2002 03-12-2001 11-09-2001 17-10-2002
WO 9633969 A	31-10-1996	WO 9633969 A1 BR 9508117 A	31-10-1996 12-08-1997
US 3773809 A	20-11-1973	KEINE	
EP 0417325 A	20-03-1991	AU 620507 B2 AU 5347490 A BR 9006284 A CA 2030556 A1 CN 1046329 A ,B DE 69033758 D1 DE 69033758 T2 EP 0417325 A1 JP 2057250 C JP 3095151 A JP 7094422 B WO 9011998 A1 KR 9400656 B1 US 5169971 A	20-02-1992 05-11-1990 06-08-1991 05-10-1990 24-10-1990 16-08-2001 08-05-2002 20-03-1991 23-05-1996 19-04-1991 11-10-1995 18-10-1990 26-01-1994 08-12-1992